第29卷 第10期
2015年10月
材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 10
October 2015

聚丙烯酰胺凝胶合成尖晶石纳米铝酸锌的络合机理及发光性能*

孙光壮[1,2] 王仕发[1] 孙光爱[1] 向 霞[2] 祖小涛[2]

1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900
2. 电子科技大学物理电子学院 成都 610054

摘 要 用改进的聚丙烯酰胺凝胶法制备颗粒近似呈球形且粒度均匀的$ZnAl_2O_4$纳米颗粒，并制备了3种锌铝摩尔比的ZnAlO样品。XRD结果表明，当锌铝摩尔比为1∶1.8和1∶2时，在900℃煅烧干凝胶制备的样品均为纯相的$ZnAl_2O_4$粉体。SEM结果表明，锌铝摩尔比为1∶2制备的样品其颗粒尺寸随着煅烧温度的提高而增大，且在900℃出现严重的团聚。荧光光谱分析结果表明，激发波长为352 nm时出现一个469 nm的蓝光发射峰。基于实验结果，研究了其络合机理和发光机理。

关键词 无机非金属材料，聚丙烯酰胺凝胶法，$ZnAl_2O_4$，蓝光发射，络合机理

分类号 TB321 文章编号 1005-3093(2015)10-0721-08

Synthesis of Spinel Nano-$ZnAl_2O_4$ by Polyacrylamide Gel Method and Its Chelating Mechanism and Photoluminescence Performance

SUN Guangzhuang[1,2] WANG Shifa[1] SUN Guangai[1**] XIANG Xia[2] ZU Xiaotao[2]

1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

2. School of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 11105128.

Manuscript received October 8, 2014; in revised form December 6, 2014.

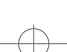
**To whom correspondence should be addressed, Tel: 15228408707, E-mail: gasun2014@163.com

ABSTRACT Spherical $ZnAl_2O_4$ nanoparticles with uniform size distribution were synthesized by a modified polyacrylamide gel method, and three xerogel ZnAlO samples with different ratios of Zn to Al were prepared. X-ray diffraction analysis results show that the $ZnAl_2O_4$ powders can be obtained after calcination at 900℃ for the two xerogel samples with mole ratios of Zn^{2+}:Al^{3+}=1:1.8 and 1:2, respectively. Scanning electron microscope images reveal that the particle size of the sample with mole ratio of 1:2 increases with the increasing calcination temperature; when calcination at 900℃, significant agglomeration of particles can be observed. The photoluminescence emission spectrum for $ZnAl_2O_4$ nanoparticles detected at λ_{ex}= 352 nm shows a blue emission peak located at 469 nm. Finally, the chelating mechanism and luminescence mechanism of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles have been discussed based on the experimental results.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, polyacrylamide gel method, $ZnAl_2O_4$, blue-light emission, chelating mechanism

尖晶石型铝酸锌($ZnAl_2O_4$)具有良好的热稳定性和化学稳定性、高量子产额等优点，在催化剂、陶瓷以及发光领域有广阔的应用前景[1-3]。材料的性能尤其是发光性能与其形貌、纯度及缺陷等有密切的关系，而纳米尺度材料具有比块体材料更优异或全新的性质[4]。但是，由于$ZnAl_2O_4$在晶型转变过程中容易团聚，制备纳米$ZnAl_2O_4$有许多困难。主要解决方法是降低合成温度，减少颗粒之间相互接触。合成$ZnAl_2O_4$纳米颗粒的方法，有微波合成法[5]、溶胶-凝胶法[3,6]、共沉淀法[7,8]、水热法[9,10]等。在这些制备方法中，溶胶-凝胶法具有工艺简单、合成温度低及结晶质量好等优点。Ragupathi等[11]合成的纳米尺度的

* 国家自然科学基金11105128资助项目。
2014年10月8日收到初稿；2014年12月6日收到修改稿。
本文联系人：孙光爱



$ZnAl_2O_4$, 具有优异的蓝、绿光发射。Silva 等[12]用溶胶凝胶法合成的 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒, 在 488 nm 处出现一较强的蓝光发射。

但是, 传统的溶胶-凝胶法合成 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒需要较长的时间, 因此需要发展一种新的制备方法。聚丙烯酰胺凝胶法能防止颗粒间团聚, 在制备各种纳米氧化物尤其是磁性纳米氧化物方面有很大的优势[13-15]。首先, 在前驱体中加入络合剂将溶液中的金属离子络合, 得到相对稳定的络合物。其次, 由于在前驱体溶液中加入一定量的丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺, 甚至加入聚合引发剂, 通过温度等触发聚合引发剂发生聚合反应, 可提高溶液的成胶速度, 在几分钟至数十分钟内即可得到凝胶体[16]。另外, 由于在溶液成胶过程中, 丙烯酰胺和亚甲基双丙烯酰胺聚合形成高分子网络骨架, 为螯合物提供生长空间, 并将螯合物限制在聚合物网络内, 通过干燥、烧结等过程即可得到形貌规整、呈类球形且粒度均匀的纳米颗粒。

本文以 $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $AlCl_3.6H_2O$ 为原料, 用聚丙烯酰胺凝胶法制备 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒, 通过改变锌铝比和以柠檬酸作为络合剂, 研究柠檬酸络合锌和铝两种金属离子的络合机理, 并研究 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒的荧光性质和发光机制。

1 实验方法

1.1 样品合成

按锌铝比为1∶1, 1∶1.8和1∶2的比例将六水硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)和六水氯化铝 ($AlCl_3.6H_2O$) 加入 15 mL 去离子水中, 得到 3 种样品, 分别标记为 S1、S2 和 S3。待锌盐和铝盐完全溶解后加入与阳离子摩尔比为1.5∶1的柠檬酸, 使之与两种金属离子充分络合。随后加入20 g葡萄糖以防止凝胶在干燥过程中发生剧烈的塌缩, 然后按与阳离子9∶1的摩尔比例加入丙烯酰胺单体, 待溶液澄清后迅速加入与丙烯酰胺摩尔比为1∶5的亚甲基双丙烯酰胺。在上述每步过程中均进行磁力搅拌, 以使添加物充分溶解。待溶液混合均匀、澄清后, 用氨水调节溶液的 pH 值约为3。最后将所得的混合溶液加热至80℃使之发生热聚合反应, 数分钟后溶液缓慢成胶并转变为白色凝胶体。将得到的白色凝胶置入恒温干燥箱中在120℃下干燥24 h, 形成干凝胶。将干凝胶研碎成细粉后置入箱式电阻炉中, 在不同温度下烧结 5 h, 得到预期的样品。

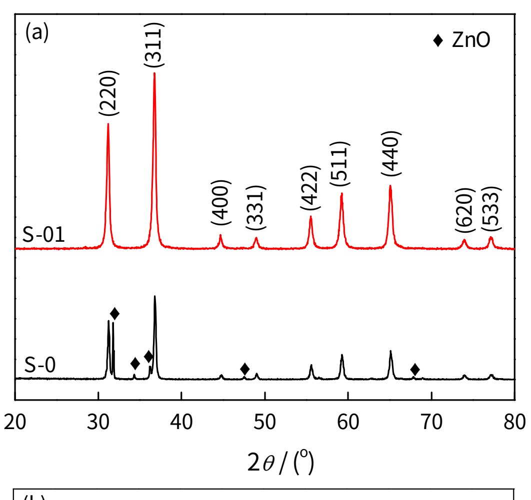
1.2 样品表征

用DX-2700型X-射线衍射仪(XRD)测试不同煅烧温度粉末样品的物相结构; 用 SDT Q600 同步热分析仪对干凝胶进行热失重(TG)及差热分析(DTA), 其升温速率为10℃/min; 用 KYKY-EM3900 型扫描电子显微镜(SEM)观测在不同温度下煅烧样品的表面形貌; 用 Bruker IFS 66 v/S 型傅立叶红外光谱仪(FTIR)测试样品的红外光谱, 测试范围为 400−4000 cm^{-1}; 用 RF-5301PC 型荧光分光光度计测定样品的荧光光谱, 荧光分光光度计的泵浦源为 150 W 的氙灯。

2 结果和讨论

2.1 不同锌铝比对产物的影响

图 1a 给出了锌铝比为(S-0) 1∶1 和(S-01) 1∶1.8 制备的 ZnAlO 干凝胶在 900℃烧结所得样品的 XRD 图谱。可以看出, Zn∶Al=1∶1 时的产物为混合相: $ZnAl_2O_4$ (JCPDS No. 05-0669) 和 ZnO (JCPDS No. 36-1451); Zn∶Al=1∶1.8 时出现了纯的 $ZnAl_2O_4$ 相。图 1b 给出了锌铝比为 1∶2 制备的 ZnAlO 干凝胶在



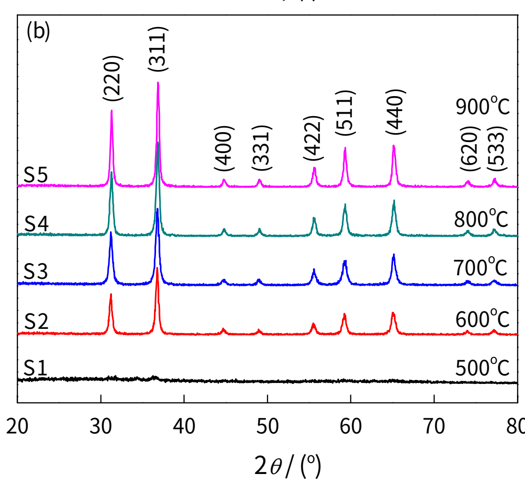
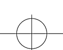


图 1 S-0 - Zn∶Al=1∶1 和 S-01- Zn∶Al=1∶1.8 制备的干凝胶在 900℃煅烧样品的 XRD 谱和 Zn∶Al=1∶2 干凝胶在不同温度煅烧 $ZnAl_2O_4$ 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectra of S-0 - Zn∶Al=1∶1 and S-01- Zn:Al=1∶1.8 xerogel calcined at 900℃ (a) and XRD spectra of Zn∶Al=1∶2 xerogel calcined at different temperatures (b)



500、600、700、800 和 900℃下煅烧所得样品的 XRD 谱。可以看出, 在 500℃的烧结样品为非晶态, 未出现尖晶石 $ZnAl_2O_4$ 的特征峰。随着温度提高到 600℃, $ZnAl_2O_4$的特征峰出现。进一步提高煅烧温度, 衍射峰强度逐渐增强, 结晶性变得更好。使用 Jade 5.0 软件分析, 得到了煅烧温度为600–900℃样品(311)晶面的半高宽, 分别为0.380, 0.444, 0.399 和 0.361。随着煅烧温度的提高衍射线的半高宽先增大后减小。在 600℃煅烧时还有一定量的有机物等残留物, 导致衍射线的半高宽先增大后减小。对其它的峰也观察到这一现象。

为了得到样品的晶粒尺寸、晶胞参数、晶胞体积等信息, 使用 Jade 5.0 软件计算样品(220), (311), (422), (511), (440)等峰的晶面间距 d, 其结果列于表 1。用公式(1)计算出不同样品的晶胞参数并对不同衍射峰得到的数据取平均值, 其结果也列于表 1。

$$\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \tag{1}$$

其中 d为晶面间距, h、k、l为晶面指数, a为晶格常数。从表 1 可见, 晶胞参数随着温度的提高而减小, 在 900℃时出现了反常现象。可能是高温烧结导致晶格膨胀所致[17], 也可能是实验误差的影响。为了排除实验误差的影响, 用计算晶胞参数的标准方差对其进行可靠性分析。使用公式(2)计算不同样品晶胞参数的标准方差, 判断使用XRD数据计算出的晶胞参数值是否可信, 结果列于表 1。

$$\delta_a=\sqrt{\frac{\sum_{i-1}^{n}(a_i-\bar{a})^2}{n}} \tag{2}$$

其中δ_a为标准方差, $\bar{a}$为晶胞参数的平均值, n为 a_i的个数。表 1 给出的标准方差都在千分之一的量级, 说明使用不同的衍射峰计算出的晶胞参数值是可信的。

根据 Scherrer 公式(3)可估算不同样品的晶粒尺寸的大小

$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{3}$$

式中 k为晶粒形状因子, 取常数 0.9, D为晶体晶粒尺寸, λ为实验所用 X-射线波长, 大小为 0.15406 nm, θ为衍射峰(220), (311), (422), (511), (440)对应的衍射角, β为衍射峰(220), (311), (422), (511), (440)对应的半高宽。不同样品的平均晶粒尺寸, 列于表 1。从表 1 可见, 晶粒尺寸随着烧结温度的提高不断增大, 在 700℃出现了反常。结合晶胞参数的结果可以看出, 在高温烧结的过程中晶胞参数发生了变化, 导致晶粒尺寸也发生了变化。

2.2 络合机理

从图 1 可见, 锌铝比不同导致所得产物不同。分析成胶过程, 聚丙烯酰胺凝胶法主要包括三个反应: 络合反应, 交联反应, 聚合反应[13]。其中交联反应和聚合反应主要影响颗粒的形貌, 并不会改变金属离子的配位情况。图 2 给出了柠檬酸络合剂对锌、铝离子的络合反应示意图。柠檬酸是一羟基、羧基型的络合剂, 当前驱体中的柠檬酸过量时主要是羧基进行络合。如果金属离子适量, 除了羧基络合外, 羟基也参与络合。如果金属离子过量, 则只能与前驱体溶液中的—OH 离子配位。

在 $ZnAl_2O_4$晶体中 Al^{3+}离子的配位数是 6, 而 Zn^{2+}离子的配位数是 4, 这使得柠檬酸在络合这两种离子时有 6 个羧基或羟基与铝离子配位, 4 个羟基或羧基与锌离子配位。图 2a 给出了锌离子过量时的示意图。可以看出, 3 个柠檬酸分子以羧基与 2 个铝离子配位, 4 个羟基与锌离子配位, 过量的锌离子则与—OH 离子配位。在反应过程中与—OH 离子配位的锌离子将先成相生成 ZnO, 其余的则生成

表 1 样品 S-01-S5 的晶胞体积、晶粒尺寸、晶面间距以及晶胞参数

Table 1 Unit cell volume, crystallite size, interplanar spacing values and cell parameters of the samples S-01-S5

Sample	Unit cell volume / 10^{-3} nm^3	Crystallite size /nm	d of $ZnAl_2O_4$ diffraction peaks / 10^{-1} nm					Cell parameters	
			(220)	(311)	(422)	(511)	(440)	a / 10^{-1} nm	δ_a
S-01	531.3229	21.3593	2.8628	2.4423	1.6538	1.5578	1.4324	8.0994	0.0031
S2	531.8545	20.6242	2.8627	2.4422	1.6546	1.5591	1.4330	8.1021	0.0036
S3	530.0054	20.0332	2.8649	2.4403	1.6521	1.5550	1.4307	8.0927	0.0074
S4	528.2587	21.2995	2.8573	2.4365	1.6497	1.5564	1.4296	8.0838	0.0028
S5	528.5921	23.1723	2.8545	2.4364	1.6513	1.5564	1.4312	8.0855	0.0077

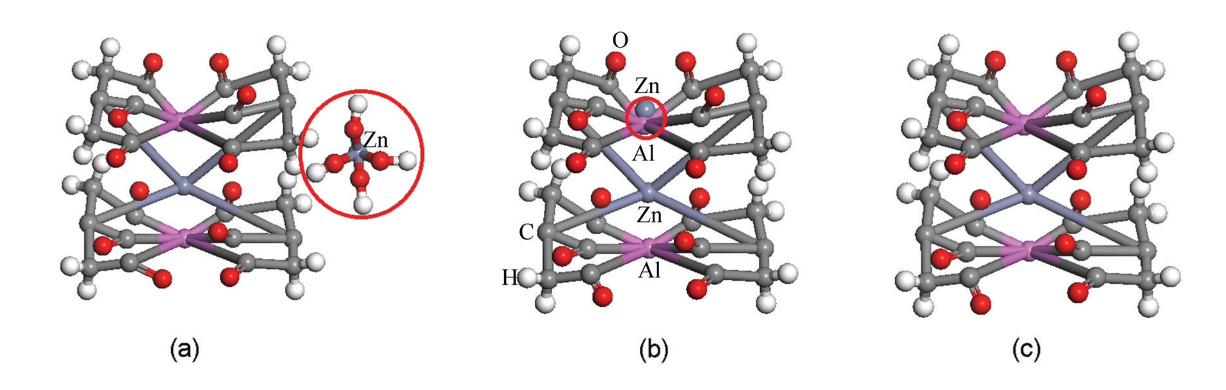


图2 不同锌铝离子比柠檬酸络合锌、铝离子的3种可能的络合机理

Fig.2 Three possible chelating mechanisms between zinc, aluminum ions and citric acid (a) Zn^{2+}∶Al^{3+}=1∶1, (b) Zn^{2+}∶Al^{3+}=1:1.8 and (c) Zn^{2+}∶Al^{3+}=1∶2, carbon, oxygen, zinc, aluminum, and hydrogen are indicated as black, red, lilac, pink and white balls, respectively

$ZnAl_2O_4$, 如图1a中的样品S-0所示。当锌离子过量比较少时还可能出现另一种情况, 即锌离子取代部分铝离子的位置形成相对稳定的络合物, 如图2b所示。当达到某一合适的烧结温度时将生成单相的$ZnAl_2O_4$, 如图1a中的样品S-01所示。如果锌铝比完全按照1∶2的比例络合时, 其络合示意图如图2c所示。

2.3 TG-DTA 分析

为了研究$ZnAl_2O_4$干凝胶随温度变化的相变过程, 图3给出了Zn∶Al=1∶2制备的$ZnAl_2O_4$ (下述实验如无特殊说明, 均指Zn∶Al=1∶2的样品)干凝胶热分解的DTA和TG曲线。从图3可见, 在从室温到170℃的温度区间内发生了约11.3%的质量损失, 主要为干凝胶中吸附的水分子蒸发所致[18-20]; 另外, 从DTA曲线可以看出, 整个过程包括3个放热反应。第一个放热峰位于215℃, 归因于C—H、C—N和C=O等小分子基团的分解[18, 19], 出现约11.9%的质量损失; 第二个放热峰位于368℃, 主要为络合的COO—基团和残余的C=O基团等的分解[20], 质量损失约为22.5%; 最显著的第三个放热过程的温度范围为420-650℃, 放热峰峰值位于557℃, 主要归因于高分子网络凝胶体的侧链、主链以及其它有机残留物的氧化分解和结晶放热过程[18-21], 质量损失约为49.8%。当温度高达650℃时再无明显的质量损失, 表明有机物已完全去除; 结合图2b分析可知, DTA结果与XRD得到的结果基本一致。

2.4 SEM 分析

图4给出了不同温度煅烧$ZnAl_2O_4$干凝胶制备的样品的SEM照片。由图4可见, 随着煅烧温度的提高, 其颗粒的尺寸增大。在600℃煅烧$ZnAl_2O_4$干凝胶时其颗粒近似呈球形且细小均匀(图4a)。当煅烧温度增加到700℃时, 颗粒较为分散(图4b)。在

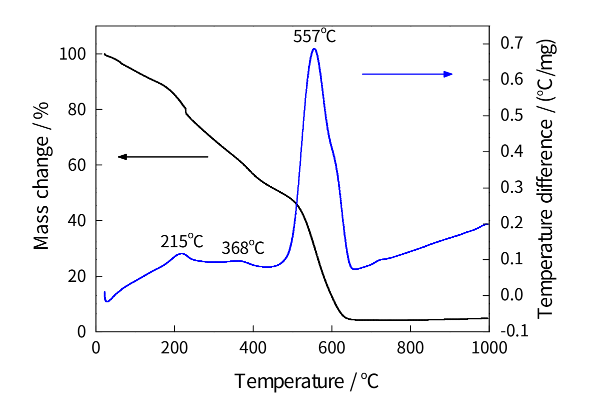


图3 $ZnAl_2O_4$干凝胶的TG/DTA曲线

Fig.3 TG/ DTA curves of the $ZnAl_2O_4$ xerogel

800℃煅烧, 颗粒之间出现明显的粘连。煅烧温度达到900℃后, 颗粒间出现了明显的团聚(图4c和d)。使用Nano Measurer软件统计4个不同样品的颗粒尺寸分布, 其结果如图5所示。从图5可见, 在600, 700, 800和900℃煅烧的$ZnAl_2O_4$干凝胶平均颗粒尺寸分别为15, 26, 32和38 nm。其结果与XRD计算的晶粒尺寸的结果的趋势是一致的, 但是, 二者的尺寸有明显的差异, 这可能是由于从扫描电镜图观察到的颗粒是由若干晶粒组成的[13]。

2.5 FTIR 分析

图6给出了不同煅烧温度合成的样品的FTIR图。图6表明, 由于样品表面吸附了水分子或羟基基团, 在不同温度煅烧的样品均在3460和1630 cm^{-1}处出现振动峰, 分别对应于水分子的O—H伸缩和H—O—H弯曲振动模式[13], 2928和2854 cm^{-1}分别为C—H伸缩和对称的—CH_2伸缩振动峰[22, 23]。对于在500℃煅烧的样品, 在1385、845以及1550 cm^{-1}也有弱振动峰, 分别对应NO_3^-的反对称伸缩振动、弯曲振动以及—NH_2弯曲振动模式[18, 24]。当煅烧温度达600℃时这3个振动峰消失, 结合XRD结果说明

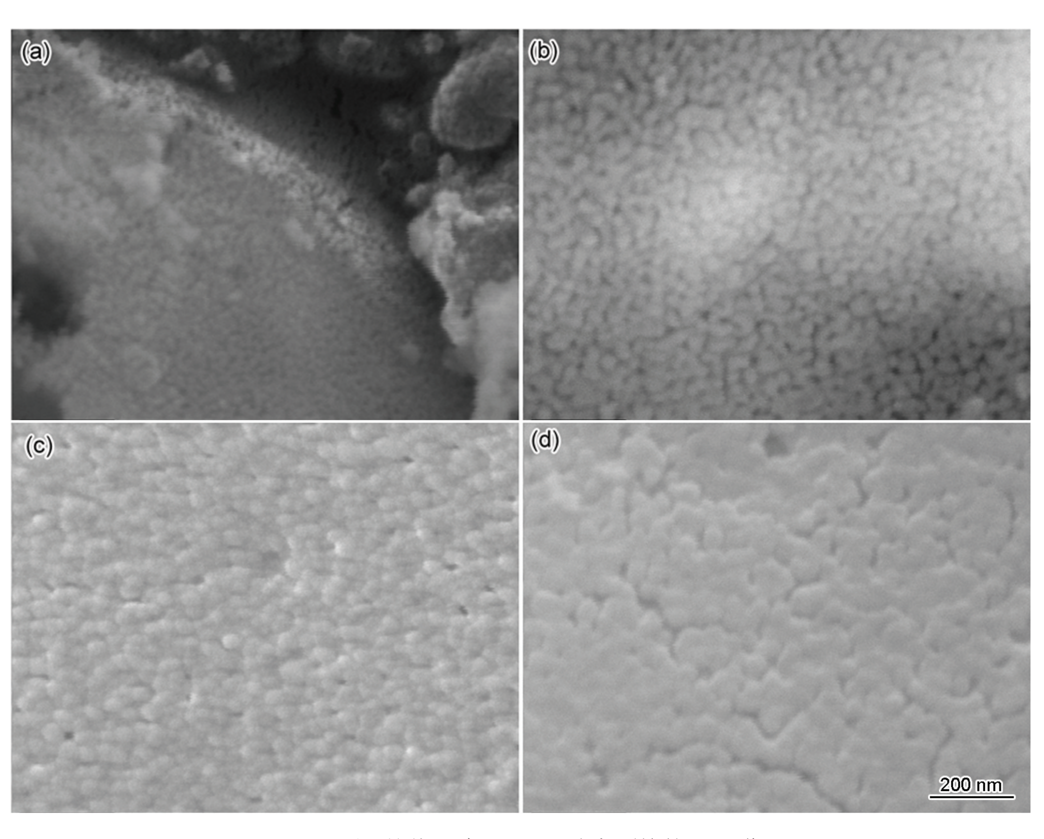


图4 不同煅烧温度 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒的SEM像

Fig.4 SEM images of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles after calcining xerogel at 600 (a), 700 (b), 800 (c) and 900℃ (d)

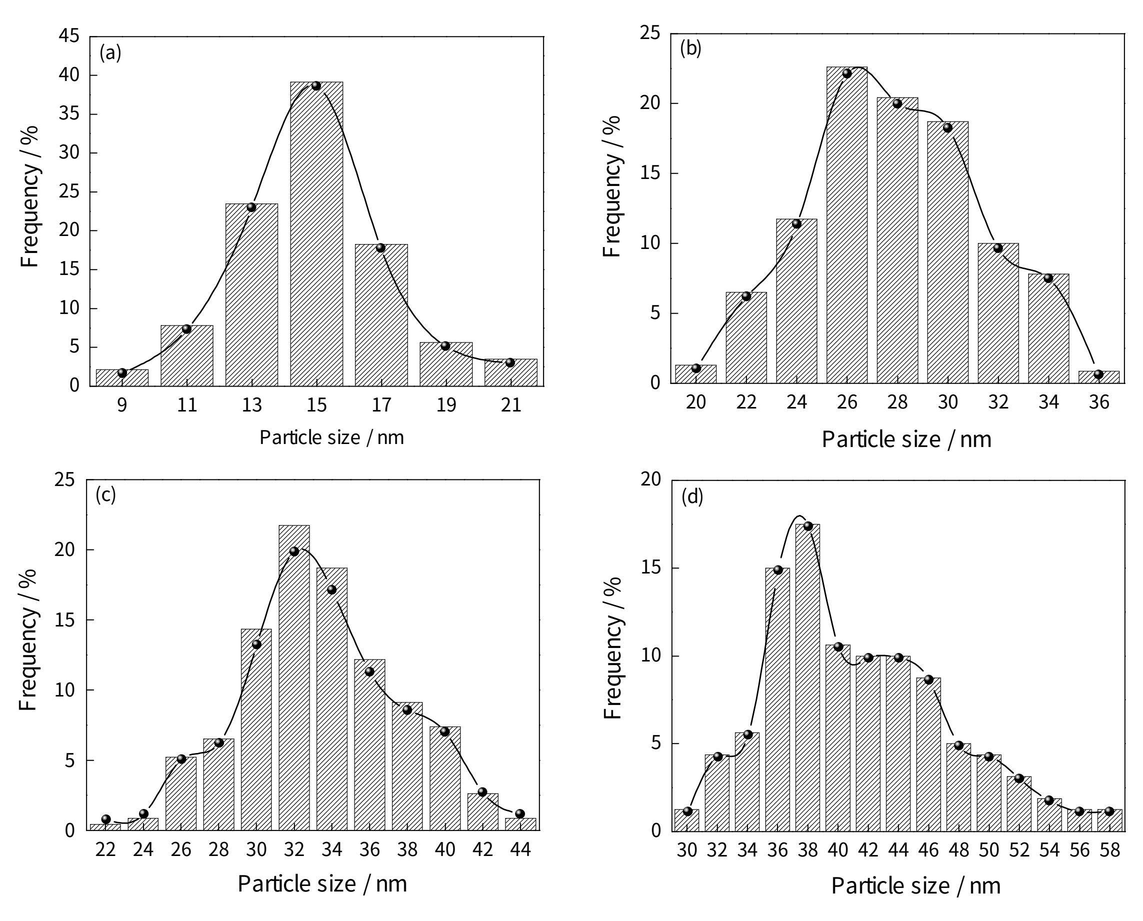
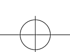


图5 不同煅烧温度 $ZnAl_2O_4$ 颗粒的尺寸分布图

Fig.5 Particle size distribution of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles after calcining xerogel at 600 (a), 700 (b), 800 (c) and 900℃ (d)



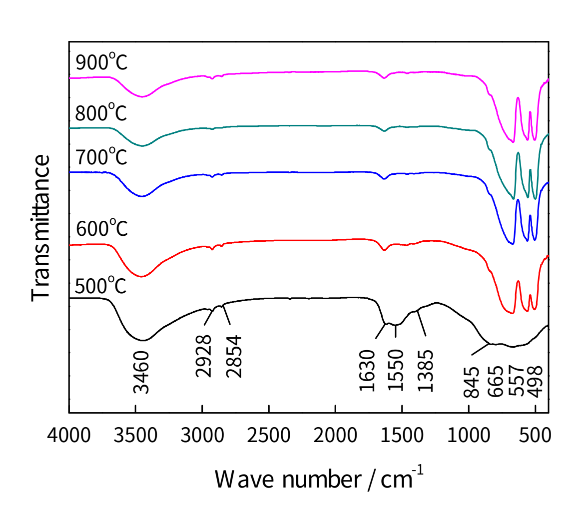


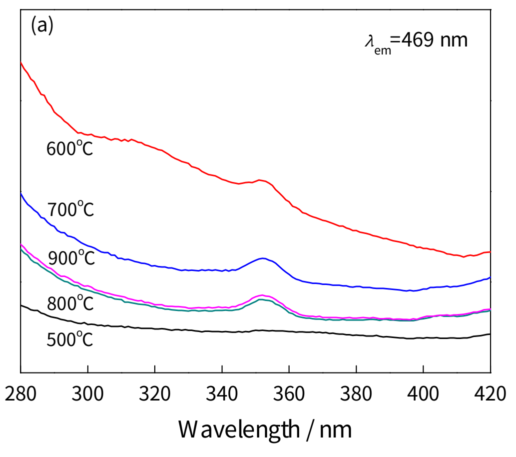
图6 不同煅烧温度$ZnAl_2O_4$样品的红外光谱图

Fig.6 FTIR spectra of the samples obtained by calcining $ZnAl_2O_4$ xerogel at different temperatures

$ZnAl_2O_4$相已完全形成。在正尖晶石结构中Zn—O键和Al—O键分别以$[ZnO_4]$配位和$[AlO_6]$配位的形式存在，而在反尖晶石结构中则有一部分$[AlO_4]$配位。从图中可见，400−1000 cm^{-1}对应的是金属-氧键，煅烧温度为600−900℃的样品在498、557和665 cm^{-1}均出现了振动峰，均为$ZnAl_2O_4$的特征振动峰。其中557和665 cm^{-1}为$[AlO_6]$伸缩振动峰，498 cm^{-1}为$[AlO_6]$的弯曲振动峰[12]，由此可以推测，制备的$ZnAl_2O_4$具有正尖晶石结构。

2.6 荧光光谱分析

图7给出了不同煅烧温度合成的$ZnAl_2O_4$样品的激发谱和发射谱。从图7a可以看到，在不同温度煅烧的样品在352 nm处均出现一个激发峰，其发射波长λ_{em}=469 nm；值得注意的是，当干凝胶在600℃煅烧时，在313 nm处也出现了一个激发峰，可能是样品中残余的有机物和$ZnAl_2O_4$共同作用的结果。尽管在XRD图中并未直观检测出有机物的峰，但是结合TG/DTA、FTIR和SEM的结果可知，在这一温度煅烧的样品还有少量残余的有机物。图7b给出了在不同温度煅烧的纳米颗粒在352 nm波长激发下得到的发射谱。可见均在约469 nm处出现一个蓝色发射峰，这可能是晶体结构中的晶格缺陷(如氧空位)引起的[11]。从图7b还可以看出，其发光强度随着煅烧温度的变化，出现一个先增加后减弱再增加的趋势，Wang等[26]在Al_2O_3-C的复合物中也观察到了这一现象。干凝胶在600℃煅烧时产物的发光强度最高，煅烧温度从600℃增加到800℃，发光强度逐渐减弱。这可能是由于随着煅烧温度的提高缺陷发生复合，进而导致缺陷浓度降低。煅烧温度为900℃的样品其



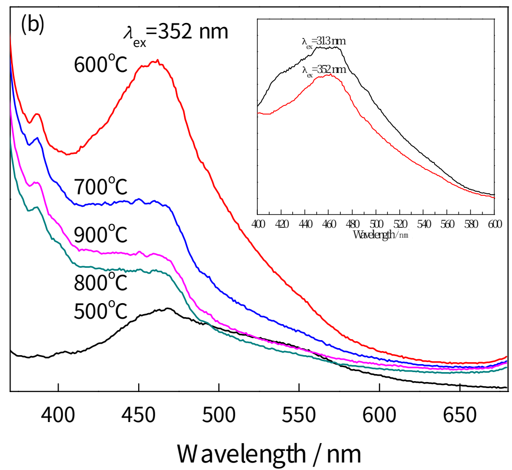
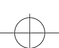


图7 不同煅烧温度样品的激发谱和发射谱，插图为$ZnAl_2O_4$干凝胶在600℃煅烧样品分别在313 nm和352 nm两个波长激发下的发射谱

Fig.7 Excitation (λ_{em}=469 nm) (a) and emission (λ_{ex}=352 nm) (b) spectra of $ZnAl_2O_4$ xerogel calcined at different temperatures, the inset shows the emission spectra (λ_{ex}= 313 nm and λ_{ex}= 352 nm) of $ZnAl_2O_4$ xerogel calcined at 600°C

发光强度略微高于800℃，其可能的原因是：随着煅烧温度的提高，一方面，晶格缺陷(如氧空位)浓度降低，导致材料的发光强度降低；而另一方面，晶粒的结晶度也更好，晶体缺陷对光子的散射作用减小，提高了材料的发光强度。这两方面的共同作用，决定了发光强度的高低[21]。图7b插图给出了λ_{ex}=313 nm和λ_{ex}=352 nm两个不同激发波长得到的发射谱，可见这两个不同的激发波长得到的发射谱几乎没有改变发射峰的位置，均在469 nm处有一蓝光发射峰。

为了进一步分析$ZnAl_2O_4$纳米颗粒的发光机制，图8给出了其发光机理图。其中Al^{3+}离子的2p轨道以及位于它上方的Al^{3+}离子的s轨道组成了$ZnAl_2O_4$的下导带，O^{2-}离子的2p轨道和Zn^{2+}的3d轨道杂化共同组成了$ZnAl_2O_4$的上价带[25]，V_o代表氧空位。从图8可以看到，352 nm的紫外光照射到



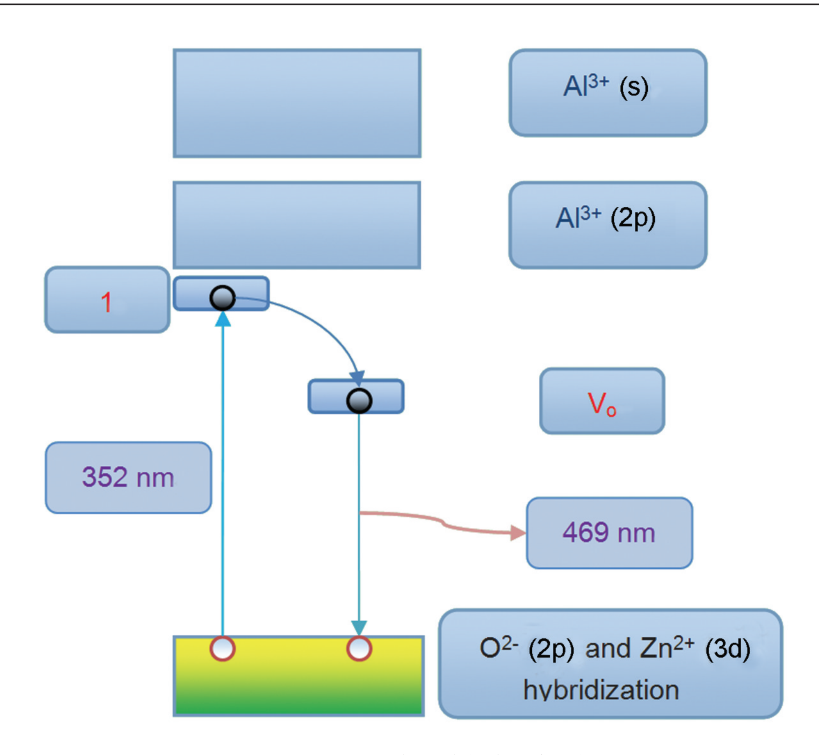


图 8 $ZnAl_2O_4$纳米颗粒的发光机制

Fig.8 Luminescence mechanism of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles

样品上, 电子从价带跃迁到导带能级下的缺陷能级1位置, 形成近带间吸收, 随后电荷转移至氧的空位能级上; 氧的空位能级上的电子再与价带中的空穴发生辐射复合, 伴随着波长为469 nm (2.64 eV)的蓝光发射。

3 结　论

1. 用改进的聚丙烯酰胺凝胶法可合成颗粒近似呈球形且粒度均匀的 $ZnAl_2O_4$ 纳米颗粒, 改变Zn、Al离子的摩尔比可制备出不同的ZnAlO样品。

2. 对于Zn∶Al=1∶2的干凝胶, 煅烧温度为600℃即有$ZnAl_2O_4$相的生成, 但还存在少量的有机物。当煅烧温度达700℃时, 有机物可完全去除。

3. 样品的颗粒尺寸随着烧结温度的提高而增大, 且在900℃团聚较为明显。$ZnAl_2O_4$干凝胶烧结在不同温度均能获得一个469 nm波长的蓝色发光峰。

4. $ZnAl_2O_4$发光强度随着煅烧温度的提高而呈降低趋势, 但在900℃时出现反常。

参 考 文 献

1 E. L. Foletto, S. Battiston, J. M. Simões, M. M. Bassaco, L. S. F. Pereira, É. M. de Moraes Flores, E. I. Müller, Synthesis of $ZnAl_2O_4$ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process, Microporous and Mesoporous Materials, **163**, 29(2012)

2 R. Ianos, S. Borcanescu, R. Lazau, Large surface area $ZnAl_2O_4$ powders prepared by a modified combustion technique, Chemical Engineering Journal, **240**, 260(2014)

3 F. Davar, M. S. Niasari, Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor, Journal of Alloys and Compounds, **509**(5), 2487 (2011)

4 WANG Shifa, YANG Hua, XIAN Tao, JIANG Jinlong, WEI Zhiqiang, FENG Youcai, LI Ruishan, FENG Wangjun, Preparation an characterization of $YMnO_3$ nanoparticles, Journal of China Ceramics Society, **38**(12), 2303(2010)
(王仕发, 杨 华, 县 涛, 姜金龙, 魏智强, 冯有才, 李瑞山, 冯旺军, $YMnO_3$ 纳米颗粒的制备与表征, 硅酸盐学报, **38**(12), 2303 (2010))

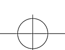
5 M. Ranjbar, M. S. Niasari, S. M. H. Mashkani, Microwave synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles, Journal of Inorganic Organometallic Polymers and Materials, **22** (5), 1093(2012)

6 S. Kurajica, E. Tkalcec, J. Sipusic, G. Matijasic, I. Brnardic, I. Simcic, Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc aluminate spinel by sol－gel technique using modified alkoxide precursor, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **46**(2), 152(2008)

7 V. Ciupina, I. Carazeanu, G. Prodan, Characterization of $ZnAl_2O_4$ nanocrystals prepared by coprecipitation and microemulsion techiniques, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **6**(4), 1317(2004)

8 S. Farhadi, S. Panahandehjoo, Spinel- type zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions, Applied Catalysis A: General, **382**(2), 293(2010)

9 Z. Z. Chen, E. W. Shi, Y. Q. Zheng, W. J. Li, N. C. Wu, W. Z. Zhong, Synthesis of mono-dispersed $ZnAl_2O_4$ powders under hydrothermal conditions, Materials Letters, **56**(4), 601(2002)



10 X. Y. Chen, C. Ma, Z. J. Zhang, B. N. Wang, Ultrafine gahnite ($ZnAl_2O_4$) nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties, Materials Science and Engineering B, **151**(3), 224 (2008)

11 C. Ragupathi, J. J. Vijaya, A. Manikandan, L. J. Kennedy, Phytosynthesis of nanoscale $ZnAl_2O_4$ by using Sesamum (Sesamum indicum L.) optical and catalytic properties, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **13**(12), 8298(2013)

12 A. A. Da Silva, A. de Souza Goncalves, M. R. Davolos, Characterization of nanosized $ZnAl_2O_4$ spinel synthesized by the sol- gel method, Journal of Sol- Gel Science and Technology, **49**(1), 101 (2009)

13 WANG Yun, WANG Hong, SUN Guangai, CHEN Xiping, WANG Shifa, Prepared and photoluminescence of SnO_2 nanoparticles, Chinese Journal of Materials Research, **28**(6), 420(2014)
(王 云, 王 虹, 孙光爱, 陈喜平, 王仕发, SnO_2纳米颗粒的制备及其发光性能, 材料研究学报, **28**(6), 420(2014))

14 S. F. Wang, H. Yang, T. Xian, X. Q. Liu, Size-controlled synthesis and photocatalytic properties of $YMnO_3$ nanoparticles, Catalysis Communications, **12**(7), 625(2011)

15 S. F. Wang, C. F. Zhang, G. A. Sun, B. Chen, W. Liu, X. Xiang, H. Wang, L. M. Fang, Q. Tian, Q. P. Ding, X. T. Zu, Effect of carbon and sintering temperature on the structural and magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **73**(2), 371(2015)

16 S. F. Wang, H. B. Lv, X. S. Zhou, Y. Q. Fu, X. T. Zu, Magnetic nanocomposites through polyacrylamide gel route, Nanoscience and Nanotechnology Letters, **6**(9), 758(2014)

17 WEI Zhiqiang, XIA Tiandong, WANG Jun, WU Zhiguo, YAN Pengxun, Lattice expansion of Ni nanopowders, Acta Physica Sinica, **56**(2), 1004(2007)
(魏智强, 夏天东, 王 君, 吴志国, 闫鹏勋, 纳米镍粉体的晶格膨胀, 物理学报, **56**(2), 1004(2007))

18 WANG Weipeng, YANG Hua, XIAN Tao, WEI Zhiqiang, LI Ruishan, FENG Wangjun, Polyacrylamide gel synthesis, characterization and magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanopowders, Chinese Journal of Inorganic Chemistry, **27**(6), 1071(2011)
(王伟鹏, 杨 华, 县 涛, 魏智强, 李瑞山, 冯旺军, $CoFe_2O_4$纳米粉体的聚丙烯酰胺凝胶法合成、表征及磁特性, 无机化学学报, **27**(6), 1071(2011))

19 YANG Hua, LIN Guanjun, XIAN Tao, WEI Zhiqiang, FENG Wangjun, Influence of chelating agents and crosslinking on $TbMnO_3$ nanoparticles prepared by a gel route, Nanotechnology and Precision Engineering, **10**(1), 46(2012)
(杨 华, 林贯军, 县 涛, 魏智强, 冯旺军, 络合剂和交联剂对凝胶法制备 $TbMnO_3$ 纳米颗粒的影响, 纳米技术与精密工程, **10**(1), 46(2012))

20 XIAN Tao, YANG Hua, DAI Jianfeng, WEI Zhiqiang, MA Jinyuan, FENG Wangjun, Preparation and photocatalytic performance of nano-bismuth ferrite with tunable size, Chinese Journal of Catalysis, **32**(4), 618(2011)
(县 涛, 杨 华, 戴剑锋, 魏智强, 马金元, 冯旺军, 粒径可控的纳米铁酸铋的制备及其光催化性能, 催化学报, **32**(4), 618(2011))

21 WANG Zhiyong, PENG Chaoqun, WANG Richu, WANG Xiaofeng, LIU Bing, Influence of calcining process on optical properties of Al-doped-ZnO powders, Journal of Inorganic Materials, **28**(2), 171 (2013)
(王志勇, 彭超群, 王日初, 王小锋, 刘 兵, 煅烧工艺对氧化锌铝(AZO)粉体光学性能的影响, 无机材料学报, **28**(2), 171(2013))

22 T. Xian, H. Yang, X. Shen, J. L. Jiang, Z. Q. Wei, W. J. Feng, Preparation of high- quality $BiFeO_3$ nanopowders via a polyacrylamide gel route, Journal of Alloys and Compounds, **480**(2), 889(2009)

23 X. Y. Song, S. H. Zheng, J. Zhang, W. Li, Q. Chen, B. Q. Cao, Synthesis of monodispersed $ZnAl_2O_4$ nanoparticles and their tribology properties as lubricant additives, Materials Research Bulletin, **47** (12), 4305(2012)

24 R. Ianos, R. Lazau, I. Lazau, C. Pacurariu, Chemical oxidation of residual carbon from $ZnAl_2O_4$ powders prepared by combustion synthesis, Journal of the European Ceramic Society, **32**(8), 1605 (2012)

25 R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rerat, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, Full- potential calculations of structural, elastic and electronic properties of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ compounds, Physics Letters A, **344**(2-4), 271(2005)

26 S. F. Wang, C. F. Zhang, G. A. Sun, Y. G. Yuan, L. Chen, X. Xiang, Q. P. Ding, B. Chen, Z. J. Li, X. T. Zu, Self - assembling synthesis of α-Al_2O_3 - carbon composites and a method to increase their photoluminescence, Journal of Luminescence, **153**, 393(2014)